

PUBLICATION NUMBER : JP6001871
PUBLICATION DATE : 11-01-94
APPLICATION NUMBER : JP920157818
APPLICATION DATE : 17-06-92

VOL: 18 NO: 201 (C - 1188)
AB. DATE : 08-04-1994 PAT: A 6001871
PATENTEE : TOYOBO CO LTD
PATENT DATE: 11-01-1994

INVENTOR : SUZUKI TOSHITAKE; others: 05

INT.CL. : C08J9/00; B29C55/02;
B29C67/20
B29K67/00; B29K105/04;
C08L67/00

TITLE : HOLLOW-CONTAINING FILM

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the title which enables distinct and durable printing or copying, is more wrinkle-resistant than the conventional hollow-contg. polyester films during handling such as printing or recording, and is suitable for the use as a slip. a slip of door-to-door delivery, a copying paper, a carbonless duplicating paper, etc., by using a specific hollow-developing agent and forming hollows with suitable sizes.
CONSTITUTION: A thermoplastic resin (A) is mixed with another thermoplastic resin (B) incompatible therewith to disperse the latter resin in the former, formed into film, and oriented at least monoaxially, giving the title film. The two resins are selected so as to satisfy the relation: $10 \leq \Delta \gamma \leq 75$ wherein $\Delta \gamma$ (dyne/cm) is a difference in surface tension between resin A and resin B; and R (μm) is average diameter of dispersed particles of resin B.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-1871

(43) 公開日 平成6年(1994)1月11日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00	C F D A	9268-4F		
B 2 9 C 55/02		7258-4F		
67/20	B	9268-4F		
// B 2 9 K 67:00				
105:04				

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-157818	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成4年(1992)6月17日	(72) 発明者	鈴木 利武 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	伊藤 勝也 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	多賀 敦 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 空洞含有フィルム

(57) 【要約】

【目的】 空洞発現剤の種類および空洞の大きさを適性化することによって、印刷や印字、複写などの鮮明で耐久性のあり、従来の空洞含有ポリエステルフィルムに比べ、印刷、記録等の取扱中にしわの入りにくい特に伝票、宅配便の配送伝票、複写用紙、感圧紙などの用途に好適な基材を提供せんとするものである。

【構成】 熱可塑性樹脂 (A) に対して非相溶の熱可塑性樹脂 (B) を混合分散し、少なくとも一軸に配向することにより空洞を含有するフィルムにおいて該熱可塑性樹脂 A と B の表面張力差 $\Delta \gamma$ (dyne/cm) と該熱可塑性樹脂 B の平均分散粒子径 R (μ m) が以下の関係を満足することを特徴とする空洞含有フィルム。

$$10 \leq \Delta \gamma \cdot R \leq 75$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂(A)に対して非相溶の熱可塑性樹脂(B)を混合分散し、少なくとも一軸に配向することにより空洞を含有するフィルムにおいて該熱可塑性樹脂AとBの表面張力差 $\Delta\gamma$ (dyne/cm)と該熱可塑性樹脂Bの平均分散粒子径R(μm)が以下の関係を満足することを特徴とする空洞含有フィルム。

$$10 \leq \Delta\gamma \cdot R \leq 75$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ラベル、ポスター、記録紙、包装材料などに用いる際、腰の強度を十分持ち、特に印刷、記録等の取扱中にしわの入りにくい、フィルム内部に微細な空洞を多量に含有した描画性を有するポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】合成樹脂を主原料とした紙代替物である合成紙は、天然紙に比べて、耐水性、吸湿寸法安定性、表面安定性、印刷の光沢性と鮮明性、機械的強度などに優れている。近年、これらの長所を活かした用途展開が進められている。合成紙の主原料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどが用いられているがこの中でもポリエチレンテレフタレートを代表とするポリエステルは、耐熱性が高い点や、腰が強いという点で優れており、広範な用途展開が可能である。ポリエステルを主原料とした紙と類似した機能を有するフィルムを得る方法として、従来(1)微細な空洞をフィルム内部に多量に含有させる方法や通常の平坦なポリエステルフィルムを(2-1)サンドブラスト処理や(2-2)ケミカルエッチング処理や(2-3)マット化処理(マット剤をバインダーとともに積層する方法)などによって粗面化する方法、などが開示されている。これらの中で、(1)の微細な空洞をフィルム内部に多量に含有させる方法には、フィルム自体を軽量化できる点や適度な柔軟性を付与できて、鮮明な印刷や転写が可能になるという利点がある。微細な空洞をフィルム内部に生成させる方法として、従来、ポリエステルと相溶しないポリマーを押出機で熔融混練し、ポリエステル中に該ポリマーを微粒子に分散させたシートを得て更に該シートを延伸することによって微粒子の周囲に空洞を発生させる方法が開示されている。空洞のために用いられるポリエステルに非相溶のポリマー(以下、空洞発現剤と呼ぶ)としては、ポリオレフィン系樹脂(たとえば特開昭49-134755号公報)やポリスチレン系樹脂(たとえば特公昭49-2016号公報、特公昭54-29550号公報)やポリアリレート樹脂(たとえば特公昭58-28097号公報)など多数提案されている。しかしながら、これら空洞発現剤の分散粒子径を適性を選択し、かつ空洞の大きさを適正化する技術が完成されているとはいいがたく、紙として具備すべき印刷適性や取扱

性等を十分に満足するものが得られていないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、印刷や印字、複写などが鮮明で耐久性のあり、かつ表面強度、腰の強さが良好なだけでなく、印刷機、複写機、プリンター等の機器に通紙した時、しわの入りにくい、ラベル、ポスター、記録紙、伝票、宅配便などの配送伝票、感圧紙、複写用紙、プリンター用紙などに好適な基材を提供せんとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわちこれらを解決するための手段としての本発明の主旨は熱可塑性樹脂(A)に対して非相溶の熱可塑性樹脂(B)を混合分散し、少なくとも一軸に配向することにより空洞を含有するフィルムにおいて該熱可塑性樹脂AとBの表面張力差 $\Delta\gamma$ (dyne/cm)と該熱可塑性樹脂Bの平均分散粒子径R(μm)の関係を最適化することを特徴とする空洞含有フィルムに関する。

【0005】本発明における基材となる熱可塑性樹脂はポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンやポリアミド、ポリ塩化ビニルなどがあげられるが好ましいのは以下に示すようなポリエステルである。本発明におけるポリエステルとは、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸のごとき芳香族ジカルボン酸又はそのエステルとエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールのごときグリコールとを重縮合させて製造されるポリエステルである。これらのポリエステルは芳香族ジカルボン酸とグリコールとを直接反応させてからほか、芳香族ジカルボン酸のアルキルエステルとグリコールとをエステル交換反応させた後重縮合させるか、あるいは芳香族ジカルボン酸のジグリコールエステルを重縮合させるなどの方法によって製造させる。かかるポリエステルの代表例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンブチレンテレフタレートあるいはポリエチレン-2,6-ナフタレートなどが挙げられる。このポリエステルはホモポリマーであってもよく、第三成分を共重合したものであっても良い。いずれにしても本発明においては、エチレンテレフタレート単位、ブチレンテレフタレート単位あるいはエチレン-2,6-ナフタレート単位が70モル%以上、好ましくは90モル%以上、更に好ましくは96モル%以上であるポリエステルが好ましい。

【0006】本発明においては内部に多数の空洞を含有しなければならない。空洞を含有する方法は窒素などの不活性ガスや発泡剤を熱可塑性樹脂に混合し、同時に押し出す方法など公知の方法を用いることができるが、好ましいのはポリエステルなどの基材となる樹脂に非相溶の熱可塑性樹脂を混合、熔融押し出した未延伸シートを

3

少なくとも1軸に配向することにより空洞を発現させる方法である。本発明に用いられるポリエステルに非相溶性の熱可塑性樹脂は、上記したポリエステルに非相溶性のものでなければならない。具体的には、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂などがあげられる。特にポリスチレン系樹脂、ポリメチルペンテン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂が好ましい。本発明において重要な点は、熱可塑性樹脂(A)に対して非相溶の熱可塑性樹脂(B)を混合分散し、少なくとも一軸に配向することにより空洞を含有するフィルムにおいて該熱可塑性樹脂AとBの表面張力差 $\Delta\gamma$ (dyne/cm)と該熱可塑性樹脂Bの平均分散粒子径R (μm)の関係が

$$10 \leq \Delta\gamma \cdot R \leq 75$$

となることであり、更に好ましくは

$$20 \leq \Delta\gamma \cdot R \leq 50$$

となることである。発明者らは樹脂間の表面張力差と平均分散粒子径の積を上記の範囲に適性化することにより、描画性、耐久性に優れ、特に、印刷機、複写機、プリンター等の機器に通紙した時、しわの入りにくい合成紙を提供することができることを見だし、本発明を完成するに至った。本発明の空洞含有フィルムはフィルム中の空洞含有率が10~40体積%、好ましくは10~30体積%であることが望ましい。10体積%未満では描画性やクッション性が無くなる。

【0007】本発明の熱可塑性樹脂(A)と該熱可塑性樹脂(A)に非相溶性の熱可塑性樹脂(B)を混合させた重合体混合物中の熱可塑性樹脂(B)は球状もしくは楕円球状で分散した形態をとって存在する。この分散粒子の平均分散粒子径は樹脂間の表面張力差と熔融混練中の剪断の大きさによって左右される。表面張力差が大きい場合、平均分散粒子径を一定値以下に下げするためには大きな剪断が必要であるが、表面張力差が小さい場合は小さな剪断で目標値を達成することが出来る。すなわち、樹脂間の表面張力差と平均分散粒子径の積を上記特定の範囲内に入れるためには樹脂の組合せによって熔融混練中の剪断の大きさをコントロールすることが重要であり、これによってのみ上記特定の範囲を満足することが可能である。熔融混練中の剪断の大きさをコントロールする方法としては混練回数、混練時間、押し出し機や混練機のスクリュウの回転数、本数、径、ギアポンプの回転数、フィルターメッシュ径等が挙げられるがこれに限定されるものではない。例えば、表面張力差が5~15(J/cm²)の場合、あらかじめ混練機によって両樹脂を混練したものを更に押出機より熔融押出して固化する方法が表面張力差と平均粒子径の積を上記特定範囲にするのに有効である。該重合体混合物には、必要に応じて隠ぺい性や描画性を向上させるため無機粒子を含有することができる。そのための無機粒子としては二酸化

4

チタン、二酸化珪素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化アルミニウム、カオリン、タルクなどがあげられるが特に限定されるものではない。

【0008】該重合体混合物には、用途に応じて着色剤、耐光剤、蛍光剤、帯電防止剤などを添加することも可能である。こうして得た重合体混合物は、更に速度差をもったロール間での延伸(ロール延伸)やクリップに把持して抜けていくことによる延伸(テンター延伸)や空気圧によって抜けることによる延伸(インフレーション延伸)などによって少なくとも1軸に配向処理する。このときに分散された該ポリエステルに非相溶性の熱可塑性樹脂とポリエステルとの界面で剥離が起こり重合体混合物に空洞が多数発生する。この時、空洞の発生率と大きさは樹脂間の表面張力差と平均分散粒子径に大きな影響を受ける。表面張力差と平均分散粒子径の積を上記の範囲に限定することは空洞の発生率と大きさを最適化し、描画性に優れ、しわの入りにくい合成紙を製造する上で有効である。

【0009】さらにフィルム表面に塗布層を設けることによって、インキやコーティング剤などの塗れ性や接着性が改良される。該塗布層を構成する化合物としては、ポリエステル系樹脂が好ましいが、この他にも、ポリウレタン樹脂、ポリエステルウレタン樹脂、アクリル系樹脂などの通常のポリエステルフィルムの接着性を向上させる手段として開示させている化合物が適用可能である。また塗布層を設ける方法としては、グラビアコート方式、キスコート方式、ディップ方式、スプレイコート方式、カーテンコート方式、エアナイフコート方式、ブレードコート方式、リバースロールコート方式など通常用いられている方法が適用できる。塗布する段階としては、配向処理を行う前の混合重合体物表面にあらかじめ塗布する方法、1軸方向に配向した空洞含有フィルム表面に塗布し、それを更に直角方向に配向させる方法、配向処理の終了した空洞含有フィルム表面に塗布する方法などのいずれの方法も可能である。

【0010】本発明においては、表層と中心層を積層したいわゆる複合フィルムとすることも可能である。その方法は特に限定されるものではない。しかし生産性を考慮すると、表層と中心層の原料は別々の押出機から押出し、1つのダイスに導き未延伸シートを得た後、少なくとも1軸に配向させる、いわゆる共押出法による積層がもっとも好ましい。該重合体混合物を配向処理する条件は、腰の強い空洞含有フィルムを得るための重要なポイントとなる。したがって本目的を達成するための条件はたとえば、もっとも一般的に行われている逐次2軸延伸工程を例に挙げると、該重合体混合物の連続シートを長手方向にロール延伸した後に、幅方向にテンター延伸する逐次2軸延伸法の場合以下ようになる。ロール延伸(縦延伸)においては空洞を多数発現させるため温度をポリエステルの2次転移温度+30℃以下、倍率を2、

5

0~5.0とし、テンター延伸(横延伸)においては破断せずに安定製膜するため温度を80~150℃、倍率を2.8~5倍とする。さらに本発明においては、延伸後の熱処理条件を以下に述べる方法で実施することが望ましい。熱処理は延伸終了後、200℃以上、好ましくは220℃以上、さらに好ましくは230℃以上で行わなくてはならない。また、このときに3~8%緩和させながら熱固定を行わなくてはならない。

【0011】かくして得られた空洞含有ポリエステル系フィルムは、従来提案されているフィルムに比べ、表面強度、クッション性が良好で、しわの入りにくい性質を有するため、本発明の空洞含有フィルムを基材として用いた場合、ラベル、ポスター、カード、記録用紙、包装材料、ビデオプリンター受像紙、バーコードラベル、バーコードプリンター受像紙、感熱記録紙、感圧記録紙、地図、無塵紙、表示板、白板、電子白板、印画紙、化粧紙、壁紙、紙幣、離型紙、折り紙、カレンダー、磁気カード、トレーシング紙、伝票、配送伝票、感圧記録紙、複写用紙、臨床検査紙、建材、アンテナ反射板、コンデンサ用フィルム、断熱材、化粧箱、プリペイドカード、装飾用ディスプレイ、電飾広告板などに優れた性質を有する製品をうる事が出来る。

【0012】

【作用】本発明において、好ましくはポリエステルを用いるのは、該空洞含有ポリエステルフィルムの耐熱性や機械的強度を満足させるためである。本発明において、ポリエステルに該ポリエステルに非相溶性の熱可塑性樹脂を混合し、重合体混合物を得るのは、ポリエステル中に該ポリエステルに非相溶性の熱可塑性樹脂の微細な粒子を分散させて、次の配向処理によって生じる空洞の核を作るためである。本発明において、該重合体混合物を少なくとも一軸に配向するのは、重合体混合物に多数の微細な空洞を発生させるためである。空洞を発生させることによってフィルムは軽量化でき、作業性が良くなり、面積当たりの価格も安くなる。また空洞を含有することによって柔軟性が増し、印刷、転写を行うときに鮮明な印刷、印字が可能となる。更に空洞を含有すること*

$$\text{空洞含有率(体積\%)} = 100 \times (1 - \text{真比容積} / \text{見かけ比容積})$$

ただし、

【0020】

※40

$$\text{真比容積} = x_1/d_1 + x_2/d_2 + x_3/d_3 + \dots + x_i/d_i + \dots$$

【0021】

【数4】

見かけ比容積 = 1 / フィルムの見かけ比重

上式における x_i はフィルム全体の i 成分の重量分率、 d_i は i 成分の真比重を表す。実施例中の計算において用いた真比重の値は、ポリエチレンテレフタレート1.40、一般用ポリスチレン1.05、ポリプロピレン0.91、ポリ-4-メチルペンテン0.83、アナターゼ型二酸化チタン3.9を用いた。

6

*によって、光線隠ぺい性や白さが得られる。さらにフィルム表面にも該ポリエステルに非相溶性の熱可塑性樹脂に由来する突起が多数形成され、鉛筆やボールペンによる筆記が可能になる。かくして得られた空洞含有ポリエステルフィルムはポスター、ラベル、配送伝票、バーコードラベル、受像紙などの用途に要求される耐熱性や機械的強度に優れ、かつ、特に印刷機、複写機、プリンター等の機器に通紙した時、しわの入りにくいものが得られた。

10 【0013】実施例

次に本発明の実施例および比較例を示す。本発明に用いる測定・評価方法を以下に示す。

1) ポリエステルの固有粘度

ポリエステルをフェノール(6重量部)とテトラクロロエタン(4重量部)の混合溶媒に溶解し、30℃で測定した。

【0014】2) 表面張力差: $\Delta\gamma$

樹脂の表面張力の値を化学便覧第 版により、樹脂間の値の差の絶対値を表面張力差とした。

20 【0015】3) 平均分散粒子径: R

フィルムの断面の表層付近を走査型電子顕微鏡(日立製作所製S-510型)で写真撮影した後、分散粒子をトレーシングフィルムにトレースし塗りつぶした図を画像解析装置(ニレコ社製ルーゼックスIID)で画像処理を行い、平均分散粒子径を求めた。

【0016】4) 密度

フィルムを5.00cm×5.00cmの正方形に性格に切り出し、その厚みを50点測定し平均厚みを $t \mu m$ とし、その重さを0.1mgまで測定し $w g$ とし、下式によって計算した。

【0017】

【数1】

$$\text{見かけ比重}(-) = w / 5 \times 5 \times t \times 10000$$

【0018】5) フィルムの平均空洞率

下式によって計算した。

【0019】

【数2】

※【数3】

【0022】6) 光線透過率

JIS-K6714に準じ、ポイック積分球式H.T.Rメーター(日本精密光学製)を用い、フィルムの光線透過率を測定した。この値が小さいほど隠ぺい性が高い。

【0023】7) 耐しわ入り性

A4版に裁断した空洞含有フィルムを複写機(リコー社製RICOPY FT6860)に手ざしで通紙し、しわの状態を目視判定し、以下の3段階に評価した。

7

まったくしわが入らない ○
 すこししわが入る △
 多量にしわが入る ×

【0024】実施例1

原料として固有粘度0.62のポリエチレンテレフタレート樹脂に70重量%に一般用ポリスチレン30重量%を2軸スクリュウ押出機(A)に投入し、290℃で10分間混練りした後、ペレタイズした。別の2軸スクリュウ押出機(B)にポリエチレンテレフタレート樹脂と一般用ポリスチレンが85:15重量比となるように上記マスターバッチとポリエチレンテレフタレート樹脂を混合投入し、290℃で30μm孔径のフィルターを通過させた後、熔融押出しし、静電的に冷却回転ロールに密着固化し、約500μmの重合体混合物の未延伸シートを得た。引き続き該未延伸シートをロール延伸機で90℃で3.5倍縦延伸を行い、引き続きテンターで140℃で3.3倍横延伸したあと235℃で4%緩和させながら熱処理し、内部に多数の空洞を含有する厚さ50μmのポリエステルフィルムを得た。

【0025】実施例2

実施例1において、一般用ポリスチレンの代わりに一般用ポリプロピレンを使用した以外は、実施例1とまったく同様の方法において空洞含有フィルムを得た。

【0026】実施例3

実施例1において、一般用ポリスチレンの代わりにポリ-4-メチルペンテンを使用し、フィルターの孔径を10μmとした以外は実施例1とまったく同様の方法において空洞含有ポリエステルフィルムを得た。

【0027】実施例4

実施例1において、原料としてアナターゼ型二酸化チタンを5重量%添加した以外は実施例1とまったく同様の方法において空洞含有ポリエステルフィルムを得た。

【0028】実施例5

実施例4のフィルムを中心層として、その両面にポリエチレンテレフタレート樹脂95重量%にルチル型二酸化

8

チタンを5重量%添加した層を5μmとなるように積層した以外は実施例4と全く同様の方法において空洞含有ポリエステルフィルムを得た。

【0029】比較例1

2軸スクリュウ押出機(B)に原料として固有粘度0.62のポリエチレンテレフタレート樹脂とポリメチルメタクリレートが85:15重量比となるように樹脂を混合投入し、290℃で30μm孔径のフィルターを通過させた後、熔融押出しし、静電的に冷却回転ロールに密着固化し、約500μmの重合体混合物の未延伸シートを得た。引き続き該未延伸シートをロール延伸機で90℃で3.5倍縦延伸を行い、引き続きテンターで140℃で3.3倍横延伸したあと235℃で4%緩和させながら熱処理し、内部に多数の空洞を含有する厚さ50μmのポリエステルフィルムを得た。

【0030】比較例2

実施例1において一般用ポリスチレンの代わりにポリ-4-メチルペンテンを使用した以外は実施例1と全く同様の方法において空洞含有ポリエステルフィルムを得た。

【0031】

【発明の効果】本発明の空洞含有ポリエステルフィルムは、従来のポリスチレンやポリオレフィンを空洞発現剤として用いて得られる空洞含有ポリエステルフィルムと同様に、軽量性、柔軟性、隠ぺい性、艶消し性、描画性などを有していると共に、従来の空洞含有ポリエステルフィルムに比べ、印刷機、複写機、プリンター等の機器に通紙した時、しわの入りにくいフィルムが得られる。従って本発明の空洞含有ポリエステルフィルムは、安価でラベル、ポスター、記録紙、包装用材料などのきわめて広い分野で使用できるのみならず、伝票、宅配便の配送伝票、複写用紙、感圧紙などの用途に特に有用なフィルムが得られた。

【0032】

【表1】

	厚み (μ)	Δr (dyne/cm)	R (μ)	密度 (g/cm ³)	空洞含率 (%)	光線透過率 (%)	耐しわ 入り性
実施例1	50	7.0	4.2	1.05	21	45	○
2	50	12.0	5.0	0.95	27	40	○
3	50	17.0	3.8	0.85	33	33	○
4	50	7.0	4.2	1.08	21	14	○
5	50	7.0	4.2	1.10	21	13	○
比較例1	50	2.0	2.0	1.25	6	75	×
2	50	17.0	10.3	0.68	49	22	×

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

C08L 67:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 濱野 明人

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 熊野 勝文

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 佐々木 靖

福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株
式会社総合研究所敦賀分室内